

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-151364

(43)Date of publication of application : 24.05.2002

---

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

H01G 9/038

H01G 9/00

---

(21)Application number : 2000-341816

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.2000

(72)Inventor : TOMITA SHIGEAKI  
SHINOZAKI YASUO  
HIRATSUKA KAZUYA

---

(54) ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electric double-layer capacitor, which exhibits high long-term reliability in performance, high electric strength and high-energy density.

SOLUTION: With respect to an electric double-layer capacitor having a positive electrode, a negative electrode and a nonaqueous electrolytic solution, the positive and negative electrodes contain graphite based carbon material, as major components with the half-value width of which is 0.5-5.0 from X-ray diffraction (002), using CuK $\alpha$ -rays.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-151364

(P2002-151364A)

(43) 公開日 平成14年5月24日 (2002. 5. 24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマト* (参考)
H 0 1 G 9/058		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
9/038			3 0 1 D
9/00		9/24	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-341816 (P2000-341816)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成12年11月9日 (2000. 11. 9)	(72) 発明者	富田 成明 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	篠崎 泰夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	平塚 和也 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】性能が長期的に信頼性に優れ、かつ耐電圧が高くエネルギー密度が大きい電気二重層キャパシタ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】正極、負極、及び非水系電解液を有する電気二重層キャパシタにおいて、前記正極及び前記負極が、Cu K $\alpha$ 線を用いたX線回折で(002)ピークの半価幅が0.5~5.0である黒鉛系炭素材料を主成分として含む電気二重層キャパシタ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】正極、負極、及び非水系電解液を有する電気二重層キャパシタにおいて、前記正極及び前記負極が、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折で(002)ピークの半価幅が0.5～5.0である黒鉛系炭素材料を主成分として含む電気二重層キャパシタ。

【請求項 2】前記黒鉛系材料の比表面積が30～1000m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする請求項 1 に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 3】前記黒鉛系材料が、平均粒径0.1～50 $\mu$ mまで粉碎されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 4】前記黒鉛系材料が、水蒸気中での加熱処理、炭酸ガス中での加熱処理、アルカリ金属共存下での加熱処理、アルカリ化合物共存下での加熱処理、アルカリ土類金属共存下での加熱処理及びアルカリ土類金属化合物共存下での加熱処理がされていないことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 5】前記非水系電解液の溶質が、R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> R<sup>3</sup> R<sup>4</sup> N<sup>+</sup> 又は R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> R<sup>3</sup> R<sup>4</sup> P<sup>+</sup> (R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> はそれぞれ独立に炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 6～10 のアリール基である。) で表されるカチオンと、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 及び (SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>) (SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>) N<sup>-</sup> (R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に炭素数 1～4 のアルキル基又はアルキレン基を示し、R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup> が環を形成していてもよい。) からなる群から選ばれる 1 種以上のアニオンとからなる塩であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 6】CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折で(002)ピークの半価幅が0.5～5.0である黒鉛系炭素材料を主成分として含む正極及び負極をセパレータを介して対向させて素子体を構成し、該素子体に非水系の電解液を含浸させ、該正極、負極間に、2.8～4.5Vの電圧を所定時間印加する電気二重層キャパシタの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、性能の長期的信頼性に優れ、かつ耐電圧が高くエネルギー密度が大きい電気二重層キャパシタ及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは、充放電サイクルによる性能劣化が小さく、出力密度が大きいなどの優れた特性を有するが、リチウムイオン二次電池等の二次電池に比べエネルギー密度が低く、エネルギー密度の向上が望まれている。キャパシタに蓄積されるエネルギー(E)は、キャパシタの静電容量(C)と印加電圧(V)を用

いて、 $E = 1/2 \times C \times V^2$  と表せ、静電容量や印加電圧が向上すれば蓄積エネルギーは増加することになる。エネルギーは印加電圧の二乗に比例するので、キャパシタのエネルギー密度を高めるには耐電圧を高めることが非常に有効となる。

【0003】有機電解液は水系電解液に比べて分解電圧が高いので、使用電圧を高くできる。前出の式のように蓄積エネルギーは印加電圧の二乗に比例するので、使用電圧を高くすることにより、より効果的に電気二重層キャパシタの蓄積エネルギー密度の向上が期待できる。しかしながら、長期信頼性の観点からは現状では耐電圧は2.5～2.8V程度であり、キャパシタのエネルギー密度向上には、よりいっそうの耐電圧の向上が求められている。

【0004】静電容量を高めるためには、比表面積が大きい材料を電極に用いることが有利と考えられてきており、従来の非水系電解液を用いた電気二重層キャパシタは主成分に比表面積が大きい炭素系材料、所謂活性炭が用いられている。活性炭は、炭素質原料を水蒸気中で加熱処理する、炭酸ガス中で加熱処理する、アルカリ金属共存下で加熱処理する、アルカリ化合物共存下で加熱処理する、アルカリ土類金属又はアルカリ土類金属化合物共存下で加熱処理する等の所謂賦活を行うことにより製造されている。炭素質原料と賦活条件の適切な組み合わせより、2000m<sup>2</sup>/gを越える大比表面積を持つ活性炭も製造されている。ところがこのような大比表面積の活性炭を用いると、重量当たりの容量は増加傾向にあるものの、比表面積が増加すると必然的に電極への活性炭の充填密度が低下し、電極体積あたりの容量の増加は頭打ちとなってしまう。キャパシタのエネルギー密度を向上させるために単位体積当たりの容量及び単位質量当たりの容量が大きい電極材料が求められている。

【0005】上述のように電気二重層キャパシタの電極材料の主成分には活性炭が用いられているが、活性炭の製造には賦活処理が必要になり、水蒸気賦活や炭酸ガス賦活等の場合は賦活収率が低いので、製造コストが非常に高くなる。またアルカリ系の賦活処理を行った場合は、賦活収率は水蒸気賦活や炭酸ガス賦活等に比べ高くなるものの、アルカリの加熱を伴う賦活設備と賦活後のアルカリ不純物等の洗浄工程に非常に大きなコストがかかることになる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、簡略化された製造工程で低コストで得られ、かつ蓄積エネルギー密度や、長期的信頼性を損なわない電極材料を用いた、性能の信頼性が長期に保証され、かつ耐電圧が高くエネルギー密度が大きい電気二重層キャパシタ及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明では、正極、負極

及び非水系電解液を用いる電気二重層キャパシタにおいて、前記正極及び前記負極が、Cu K $\alpha$ 線を用いたX線回折にて(002)ピークの半価幅が0.5~5.0である黒鉛系炭素材料を主成分として含む電気二重層キャパシタを提供する。

【0008】従来、電気二重層キャパシタの電極用の炭素材料の主成分に黒鉛系炭素材料を用いると、比表面積あたりの容量が高いものの、体積あたりの容量が大きくなることはなかった。ここでいう黒鉛系炭素材料とは、天然黒鉛、人造黒鉛、土状黒鉛、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ、膨張黒鉛等及び、高純度フェノール樹脂等の樹脂、ピッチ、コークス、タールや植物質原料等をそれぞれの黒鉛化温度付近以上の温度で加熱したもののことで、X線回折による(002)面の面間隔が0.377nm程度以下となったものである。本発明者は、黒鉛の結晶性を乱すことにより容量が向上し、電気二重層キャパシタとして十分な性能が期待できることをみいだした。すなわち、黒鉛を粗粉碎後、Cu K $\alpha$ 線を用いたX線回折で(002)ピークの半価幅が特定の半価幅の範囲内になるように強粉碎する事により、単位体積あたりの容量及び単位質量あたりの容量が向上することを明らかにした。また、結晶性を乱したといえども、賦活処理を行った活性炭等よりは遙かに結晶性は高く、化学的安定性は高いのでキャパシタの耐電圧(規定の電圧を一定時間加えてキャパシタの性能が大きく劣化しない電圧)を上げることが可能となり、活性炭等ほどの容量は発現しないものの、出力エネルギーが活性炭に近いレベルになる。容量が向上する(002)ピークの半価幅は0.5~5.0である。半価幅が0.5未満であると、容量の増加効果は充分ではない。5.0超にするには極度な強粉碎が必要となり、現時点では工業的に現実的ではない。より好ましい(002)ピークの半価幅は0.5~3.5である。ここで、X線回折の半価幅は、X線デフラクトメータで回折線を測定した場合のプロファイルの広がりを示し、結晶子が微小になったり、不均一歪があれば、ブロードになる。結晶子の大きさが充分大きい場合は、不均一歪、積層不整等の結晶の不完全性に由来するものとなり、回折ピークの半価幅が結晶性の尺度となる。なお、本発明のX線回折による(002)ピークの測定条件は限定されないが、管電圧50kV、管電流250mAで、Cu K $\alpha$ 線を照射して行うのが好ましい。具体的には、後述の実施例に記載の条件で行うのが好ましい。さらに本発明では、黒鉛系炭素材料の比表面積が30~1000m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。比表面積が30m<sup>2</sup>/g未満であると容量の高いものが得にくく、1000m<sup>2</sup>/g超のものを得ることは粉碎だけでは困難である。より好ましい比表面積は100~500m<sup>2</sup>/gである。

【0009】本発明では黒鉛系炭素材料は微粉碎されたものであることが好ましく、黒鉛系炭素材料の平均粒径

が0.1~50 $\mu$ mであることが好ましい。粒子径が50 $\mu$ m超になるとキャパシタとしての質量当たりの容量が小さくなるだけでなく電極への充填効率が低下する。粒子径が0.1 $\mu$ m未満であると、粒子が嵩高くなりすぎて電極成型が困難になる。より好ましい平均粒径は0.5~20 $\mu$ mである。平均粒子径の測定方法は限定されないが、レーザー回折法、直接観察法等を用いることが出来る。粉碎には任意の粉碎機が使用可能であり、例えば転動ボールミル、振動ミルや遊星ミルが使用可能で、特に遊星ミルが好ましい。

【0010】本発明では黒鉛系炭素材料は所謂水蒸気賦活処理、ガス賦活処理、アルカリ賦活処理等の加熱処理を伴う賦活処理を経ている必要はない。すなわち、水蒸気含有雰囲気中での加熱処理、炭酸ガス中での加熱処理、アルカリ金属共存下での加熱処理、アルカリ化合物共存下での加熱処理、アルカリ土類金属共存下での加熱処理及びアルカリ土類金属化合物共存下での加熱処理を経ている必要はない。これらの処理を行うことは、製造工程が増えることになり製造コスト増となることから好ましくなく、さらに、特にアルカリ賦活処理では、不可避免的に不純物が混入する可能性が高くなり、長期耐久性の悪化の原因となることも考えられるので好ましくない。

【0011】本発明では炭素材料を含む電極からなる正極及び負極をセパレータを介して対向させて素子体を作製し、素子体に電解液を含浸させた後、素子体の正負極間に2.8V以上4.5V以下の電圧を一定時間印加することにより製造することが好ましい。印加する電圧は定格電圧(使用予定電圧として設計される電圧)よりも高いことが望ましく、定格電圧よりも高い電圧を一定時間印加することにより、より高い容量が耐久性良く得られるようになる。印加する電圧が2.8V未満である場合は容量の向上効果が極めて低くなり、4.5V超を印加すると現状で入手可能な電解液では分解反応が起きてしまい、逆に容量が著しく低下するので不適当である。より好ましい印加電圧は3.2~4.0Vである。また、好ましい印加時間は10min~300hである。

【0012】本発明の炭素材料を用いた電気二重層キャパシタの構造は特に限定されず、円盤状の正極及び負極をセパレータを介して対向させ電解液を含浸させたコイン型構造、矩形状の正極と負極とをセパレータを介して複数交互に積層し、電解液を含浸させて角型ケースに収容してなる積層型構造、一對の帯状の正極と負極とをセパレータを介して対向させて巻回し、電解液を含浸させて円筒型ケースに収容してなる巻回型構造等いずれも好ましく採用できる。電極は強度と導電性と容量のバランスの観点から、炭素材料とバインダとの合計質量中0.5%~20%(以下、特に断らない限り%は質量%を表す)程度のバインダを含んで形成されることが好ましい。電極の作製方法としては、例えば電極用の炭素材料

と導電材としてのカーボンブラックとバインダと液状潤滑材との混合物を混練した後圧延してシート状に成形する。得られたシート状の電極は集電体に導電性接着剤を介して接合し、加熱乾燥する（以下、このように集電体と電極が接合、又は集電体上に電極が形成されて集電体と電極が一体化したものを電極体という）。

【0013】上記バインダとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン/ビニルエーテル共重合体架橋ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール（PVB）等のポリビニルアルコール、又はポリアクリル酸、フェノール、コールタール等が使用できる。電極中のバインダの含有量は炭素材料とバインダの合計質量中0.5%~20%程度とするのが好ましい。バインダの量が0.5%未満であると電極の強度が不足し、20%を超えると電気抵抗の増大や容量の低下が起き好ましくない。電極の強度と容量バランスから、バインダの配合量は0.5%~10%とするのがより好ましい。なお、架橋ポリマーの架橋剤としては、アミン類、ポリアミン類、ポリイソシアネート類、ビスフェノール類又はパーオキサイド類が好ましい。特にポリテトラフルオロエチレンが耐熱性、耐薬品性を有し、繊維化させることにより少量含有されているだけでも電極に強度を付与し、電極の導電性を阻害しにくいので好ましい。電極は集電体の片面に接合してもよいし、両面に接合してもよい。また、電極体は、ポリフッ化ビニリデン等のバインダを溶媒に溶解した溶液に炭素材料を分散させてスラリーとなし、該スラリーを集電体に塗工して乾燥して電極層を形成して得てもよい。

【0014】スラリーを形成する溶媒としては、上記バインダを溶解できるものが好ましく、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、イソホロン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、エチルアセテート、ジメチルフタレート、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、水等が適宜選択される。

【0015】本発明における電極には、電極の導電性を高めるために、カーボンブラック等を導電材として含有させてもよい。しかし導電材の量が多すぎると、相対的に黒鉛系炭素材料の量が少なくなるので、導電材の量は電極質量中に40%以下とすることが好ましい。

【0016】電極の集電体としては、電気化学的、化学的に耐食性のある導電体であればよい。炭素材料を主成分とする電極の集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等が用いられる。なかでも、ステンレス鋼とアルミニウムが性能と価格の両面で好ましい集電体である。集電体の形状は箔でもよいし、三次元構造を有するニッケルやアルミニウムの発泡金属やステンレス鋼のネットやウールでもよい。

【0017】本発明において用いる電解液は、有機系溶

媒に電解質を溶解した非水系電解液であり、有機系溶媒としては、電気化学的に安定なエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びエチルメチルカーボネート等の直鎖状カーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、1,2-ジメトキシエタン、アセトニトリル、グルタロニトリル等のニトリル、バレロニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、から選ばれる1種以上からなる溶媒が好ましい。これらは混合して使用することも可能である。

【0018】電気二重層形成のために有機電解液中に含まれる溶質としての電解質は、電気伝導性、溶解度、電気化学的安定性の点で第4級オニウム塩が好ましい。特に $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$ 又は $R^1 R^2 R^3 R^4 P^+$ （ $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~10のアリール基である。）で表されるカチオンを有することが好ましく、特に前記カチオンと $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $ClO_4^-$ 又は $(SO_2R^5)(SO_2R^6)N^-$ （ $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基又はアルキレン基を示し、 $R^5$ と $R^6$ が環を形成していてもよい。）等のアニオンとからなる塩が好ましい。具体的には、例えば、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_8(CH_3)NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 及び $(C_2H_5)_3(CH_3)PBF_4$ 等が好ましいものとして挙げられる。電解液中の上記オニウム塩の濃度は、電気二重層形成に必要なイオン量を確保し、十分な電気伝導性を得る目的から、0.1mol/L~2.5mol/L、さらには0.5mol/L~2mol/L程度とするのが好ましい。 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ のプロピレンカーボネート溶液を電解質とすると、電気二重層キャパシタの静電容量を大きくでき、充放電サイクル耐久性に優れているため特に好ましい。

【0019】本発明において正極と負極との間に介在させるセパレータは特に限定されないが、電気絶縁性と電解液に対する化学的安定性に優れ、かつ電解液の吸液量が多くて保液性に優れた多孔質材料からなることが好ましい。具体的には、ガラス繊維、シリカファイバ、アルミナファイバ、及びこれらのウィスカ等の無機繊維や、マニラ麻等の天然繊維、ポリオレフィン、ポリエステル等の合成繊維等の有機繊維からなることが好ましく、これらの繊維を抄造してなるシートが好ましい。また、ポリオレフィン、ポリエステル等からなるフィルムに延伸操作によって微孔を設けたマイクロポーラスフィルムも好ましい。

【0020】

【作用】本発明における作用原理は現時点では不明な点が多いが、以下のように推定している。一般的に X 線の半価幅は結晶性の良さや結晶子の大きさを表していると言われている。本発明における黒鉛系炭素材料は半価幅が黒鉛類にしては大きく、結晶性の乱れた部分が増加し、結晶子も小さくなっていると考えられる。乱れた部分が電気二重層キャパシタの充放電に関連していると考えられ、乱れた部分の増加が容量に寄与しているのではないかと考えられる。また、多くの電気二重層キャパシタの電極材料の放電容量が印加電圧依存性を持っているが、印加電圧を徐々に増加させていくとある電圧で変曲し急に容量増加量が大きくなるものがある。一旦このレベルの電圧を印加すると、電圧を下げてでも高くなった静電容量はほぼ維持され、容量ヒステリシスは極度に大きくなる。この電圧は電極炭素材料と電解液の相性により若干異なる傾向がある。黒鉛系の電極材料でもこのような傾向を示す。結晶性が高いと考えられるものほど変曲点が高電圧側にある傾向があり、結晶性の高い黒鉛粉末では変曲点以上の高電圧では比較的高い容量を示すが、変曲点以下では極度に小さい傾向がある。結晶性の低い部分が多いほど変曲点が低電圧側となる傾向にあり、電圧印加によって電極が容量発現的に活性化される、すなわち低い電圧で高容量を示すようになる傾向があり、結晶性の高いものは非常に高い印加電圧でなければ活性化されない傾向がある。X 線の半価幅に反映される結晶性は、電圧印加による容量向上効果にも寄与している。

【0021】一般に粒子を粉碎し微粒化すると比表面積は増加する。キャパシタの容量は電極材料の比表面積に比例することが知られており、微粒であるほど容量が高いことが期待できるが、比表面積の増加ほど容量は増えておらず、必ずしも表面の増大のメカニズムが支配的ではないと考えられる。また、本発明における黒鉛系炭素材料は黒鉛としては結晶性は低いものの、賦活された炭素材料と比較すれば十分に結晶性が高い。このため化学的安定性も高いと考えられ、性能の長期的信頼性に優れ、耐電圧も高くなる。本発明における黒鉛系炭素材料は賦活工程を経る必要がなく、必要な場合に行われる粉碎による加工のみであるので収率も高く、自明的に製造コストの低減が行える。

#### 【0022】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されない。

【例 1～6】各種黒鉛粉末を遊星ミルで乾式で 30 分の粉碎を行い、表 1 のような試料を作製した。粉碎して得た黒鉛粉末を 80%、導電材としてカーボンブラック 10% 及びバインダとしてポリテトラフルオロエチレン粉末 10% の割合で混合し、エタノールを滴下しながら混練し、ロール圧延した後 200℃ で 30 分乾燥してエタノールを除去することにより厚さ約 180 μm の電極シ

ートを作製した。

【0023】この電極シートを直径 20 mm の円状に切り抜き、リード引き出しを有する厚さ 40 μm のアルミニウム箔集電体に、導電性接着剤を用いて上記電極シートを接合して電極体を作製し、これを正極体及び負極体とした。これらの電極体を真空中で 200℃ で 2 時間の乾燥処理を行なった後、ドライボックス中（露点 -50℃）に入れ、ガラス繊維抄造シートを挟んで電極体を対向させて正極・負極とし、ガラス板で補強することによりキャパシタ素子とした。この素子を 1.5 mol/L の  $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$  を溶解したプロピレンカーボネート溶液の入った容器に浸漬し、減圧中に保持した後、静電容量測定用の素子とした。

【0024】キャパシタ素子の両極間に、3.8 V で 20 分間の電圧印加を行い放電し、3.3 V で充放電し、放電曲線から容量を算出した。表 1 にシート体積あたりの放電容量を示す。また粉碎した炭化試料について Cu Kα 線を用いた X 線回折にて (002) ピークの半価幅を測定した。X 線回折装置にはリガク社製 RINT2500 を用い、出力 50 kV - 250 mA、発散スリット 0.5°、散乱スリット 0.5°、受光スリット 0.15 mm に設定し、スキャンスピード 4.000°/min、スキャンステップ 0.05° で 2θ/θ スキャンを行った。試料は試料部が 20 mm × 16 mm × 0.2 mm の硝子試料板に載置した。結果を表 1 に示す。結果より半価幅の大きいものの方が高い容量が得られていることがわかる。

【0025】【例 7】例 1 で作製した半価幅 0.75 の黒鉛系炭素材料を用いて、黒鉛系炭素材料 80%、導電材としてカーボンブラック 10% 及びバインダとしてポリテトラフルオロエチレン粉末 10% を混合し、エタノールを滴下しながら混練し、ロール圧延した後 200℃ で 30 分乾燥してエタノールを除去して厚さ 140 μm の電極シートを作製した。

【0026】リード引き出し部を有する厚さ 40 μm のアルミニウム箔集電体の幅 6 cm、長さ 13 cm の部分の両面に、導電性接着剤を用いて上記電極シートを接合し、さらにロールプレスして電極と集電体とが一体化された厚さ 330 μm の電極体を作製し、これを正極体及び負極体とした。

【0027】ガラス繊維抄造シートを幅 6.6 cm、長さ 13.6 cm の長方形に打ち抜いてセパレータとし、正極体 18 枚と負極体 18 枚とをセパレータを介して交互に積層し、素子体を得た。この素子体を高さ 15 cm、幅 7 cm、厚さ 2.2 cm の有底角型のアルミニウム製金属ケースに挿入した。次いでアルミニウム蓋体に絶縁されつつ気密に取り付けられた正極端子と負極端子に正極、負極の電極リードをそれぞれまとめて超音波溶接した。その後、前記蓋体を前記金属ケースの開口部にはめ込み、周辺部をレーザー溶接して封口した。な

お、この蓋体は電解液の注液口となる小孔を有している。素子体を含む封口したケースを真空中で200℃で72時間の乾燥を行った。次にドライボックス中（露点-50℃）にケースを入れ、ケース内部を減圧し、大気圧で1.5mol/Lの(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)NB F<sub>4</sub>を溶解したプロピレンカーボネート溶液を電解液として注液した。

【0028】注液後のセルに3.8Vの電圧を5時間印加し、1 Torrの減圧下で10分間保持した後、注液孔に栓をして密閉し電気二重層キャパシタを作製した。得られた各電気二重層キャパシタの初期の3.3Vでの充電での放電容量を測定すると1140Fで、出力エネルギーは1.18Whであった。このキャパシタを45℃の恒温槽中にて3.3Vの電圧を印加しながら500時間保持し、耐久試験を実施した。放電容量における初期容量に対する耐久試験後の容量維持率は91%であった。

【0029】〔例8〕高純度フェノール樹脂を水蒸気賦活した比表面積約1800m<sup>2</sup>/gの活性炭を用いて、活性炭材料80%、導電材としてカーボンブラック10%及びバインダとしてポリテトラフルオロエチレン粉末10%を混合し、エタノールを滴下しながら混練し、ロール圧延した後200℃で30分乾燥してエタノールを除去して厚さ140μmの電極シートを作製した。なお、この活性炭材料の(002)ピークの半価幅の測定は、X線のプロファイルがブロードで測定できなかった。リード引き出し部を有する厚さ40μmのアルミニウム箔集電体の幅6cm、長さ13cmの部分の両面に、導電性接着剤を用いて上記電極シートを接合し、さらにロールプレスして電極と集電体とが一体化された厚さ330μmの電極体を作製し、これを正極体及び負極体とした。

【0030】ガラス繊維抄造シートを幅6.6cm、長

さ13.6cmの長方形に打ち抜いてセパレータとし、正極体18枚と負極体18枚とをセパレータを介して交互に積層し、素子体を得た。この素子体を高さ15cm、幅7cm、厚さ2.2cmの有底角型のアルミニウム製金属ケースに挿入した。次いでアルミニウム蓋体に絶縁されつつ気密に取り付けられた正極端子と負極端子に正極、負極の電極リードをそれぞれまとめて超音波溶接した。その後、前記蓋体を前記金属ケースの開口部にはめ込み、周辺部をレーザー溶接して封口した。なお、この蓋体は電解液の注液口となる小孔を有している。素子体を含む封口したケースを真空中で200℃で72時間の乾燥を行った。次にドライボックス中（露点-50℃）にケースを入れ、ケース内部を減圧し、大気圧で1.5mol/Lの(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)NB F<sub>4</sub>を溶解したプロピレンカーボネート溶液を電解液として注液した。

【0031】注液後のセルに2.8Vの電圧を12時間印加し、1 Torrの減圧下で10分間保持した後、注液孔に栓をして密閉し電気二重層キャパシタを作製した。得られた各電気二重層キャパシタの初期の2.7V放電での放電容量を測定したところ1510Fで、出力エネルギーは1.15Whであった。3.3Vまで充電すると、抵抗が増大し、容量が測定できなかった。このキャパシタを45℃の恒温槽中にて2.7Vの電圧を印加しながら500時間保持し、耐久試験を実施した。放電容量における初期容量に対する耐久試験後の容量維持率は92%であった。例7、8より本発明の炭素材料を用いた電気二重層キャパシタは、容量は低いが高い電圧で使用可能であるので、従来材料である活性炭を用いた電気二重層キャパシタと同等に近い放電エネルギーが得られることがわかる。

【0032】

【表1】

		粉碎 時間 min	電圧 印加	賦活 処理	容量 F/g	出力 Wh/g	比表面積 m <sup>2</sup> /g	(002) 半価幅	平均 粒径 μm	充放電 電圧	耐久試験 後の容量 維持率
例1	人造黒鉛	30	3.8V*20min	×	64.6		300	0.75	7.0	3.3V	
2	人造黒鉛	0	3.8V*20min	×	52.6		260	0.56	—	3.3V	
3	土状黒鉛	30	3.8V*20min	×	70.6		370	2.16	5.1	3.3V	
4	土状黒鉛	0	3.8V*20min	×	61.4		320	0.70	—	3.3V	
5	膨張黒鉛	30	3.8V*20min	×	30.6		25	0.49	11.0	3.3V	
6	膨張黒鉛	0	3.8V*20min	×	13.4		12	0.37	—	3.3V	
7	例1の黒鉛	30	3.8V*5h	×	1140F, 1.18Wh		300	0.75	7.0	3.3V	91%
8	高純度フェノール樹脂	0	2.8*12h	水蒸気 賦活	1510F, 1.15Wh		1800		8.0	2.7V	92%

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、賦活工程を伴わない製造過程で電気二重層キャパシタの電極が製造できるの

で、電極材料の製造コストが大幅に低減可能であり、また電極材の耐電圧も向上するので従来材と遜色ない出力エネルギーが得られる。